

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-005721

(43)Date of publication of application : 12.01.1999

(51)Int.Cl.

A61K 7/16
B32B 27/28
B32B 27/32
B65D 35/08

(21)Application number : 09-171285

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD

(22)Date of filing : 13.06.1997

(72)Inventor : SAKANO KOZABURO
YAMAGUCHI YUJI
ITO TAKURO
ITO MAKIKO

(54) MULTILAYER TUBE VESSEL FOR DENTIFRICE, PACKAGE AND PRODUCTION OF PACKAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a multilayer tube vessel which has little adhesive property for content and is excellent in odor-holding property and easily heat-sealable at the bottom.

SOLUTION: This multilayer tube vessel for toothpaste little in adhesive property for content possesses the most inner layer consisting of an ethylene-vinyl alcohol copolymer containing ethylene in an amount of 35-55 mol.%, an adhesive resin layer consisting of a modified olefinic resin, when necessary, a moistureproofing resin layer consisting of a cyclic olefinic polymer or copolymer and a base material consisting of an olefinic resin. The L-menthol adhesive amount is 15 µg/tube or less.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application convert d r gistration]

[Dat of final disposal for application]

[Patent numb r]

[Dat of r gistration]

[Number of appeal against examin r's d cision]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The multilayer tube container for milling toothbrushing with little adsorptivity of the contents which are equipped with the innermost layer which an ethylene content becomes from a 35–55-mol % ethylene–vinyl alcohol copolymer, the adhesive resin layer which consists of a denaturation olefin system resin, and the base–material layer which consists of an olefin system resin, and are characterized by the amounts of adsorption of L-menthol being 10microg/below a book.

[Claim 2] The multilayer tube container for milling toothbrushing with little adsorptivity of the contents which are equipped with the innermost layer which an ethylene content becomes from a 35–55-mol % ethylene–vinyl alcohol copolymer, the adhesive resin layer which consists of a denaturation olefin system resin, the dampproof resin layer which consists of an annular olefin polymer or a copolymer, and the base–material layer which consists of an olefin system resin, and are characterized by the L-menthol amounts of adsorption being 10microg/below a book.

[Claim 3] The multilayer tube container indicated by the claim 2 whose dampproof resin layer is an ethylene–annular olefine copolymer.

[Claim 4] The multilayer tube container with which the amount of L-menthol transparency was indicated with 5mg/below the book by the claims 2 or 3 whose amounts of moisture transparency are 3% or less.

[Claim 5] an olefin system resin — a line — a low density polyethylene or 0.910 – 0.925 g/cm³ Multilayer tube container indicated by the claim 1 which is the low density polyethylene which has density, or any 1 term of 4.

[Claim 6] the low density polyethylene to which the polymerization of the olefin system resin was carried out using the metallocene catalyst, or a line — the multilayer tube container indicated by the claim 1 which are at least one sort of resins chosen from the low density polyethylene, or any 1 term of 5

[Claim 7] The multilayer tube container indicated by the claim 1 containing the resin constituent layer which consists of mixture of an olefin system resin and a scrap resin, or any 1 term of 6.

[Claim 8] A milling toothbrushing packing object with little [after an ethylene content fills up with contents the multilayer tube container containing the innermost layer which consists of a 35–55 mol % ethylene–vinyl alcohol copolymer, the adhesive resin layer which consists of a denaturation olefin system resin, the dampproof resin layer which consists of an ethylene–annular olefine copolymer, and the base–material layer which consists of an olefin system resin] adsorptivity of the contents which come to heat seal the insides of a pars basilaris ossis occipitalis.

[Claim 9] The manufacture method of the packing object for milling toothbrushing with little [after spraying a hot air with a temperature of 400 degrees C on the inside of a pars basilaris ossis occipitalis after filling up with contents the multilayer tub contain character by providing the following, and heating only an inside to the temperature which can be heat sealed] adsorptivity of the contents characterized by performing heat sealing The innermost layer which an ethylene content becomes from a 35–55-mol % ethylene–vinyl alcohol copolymer The adhesive resin layer which consists of a denaturation olefin system resin The base–material layer

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention consists an innermost layer of an ethylene-vinyl alcohol copolymer still in detail about a plastic envelope with little adsorptivity of contents, and the amount of adsorption of L-menthol is related with the few multilayer tube container for toothbrushing, a packing object, and its process.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since handling is [that it is lightweight and is hard to damage] easy, the plastic envelope is widely used as a packing container into which various contents are put instead of a glassware etc. Since it is comparatively cheap and the fabricating operation to a container is also easy, especially containers made of an olefin system resin, such as polyethylene and polypropylene, are used as a packing container in broad fields, such as food, a liquid drink, a seasoning, liquid detergent, and cosmetics.

[0003] On the other hand, the multilayer container which used the inside as the ethylene-vinyl alcohol copolymer layer paying attention to the ethylene-vinyl alcohol copolymer layer being excellent in solvent resistance is proposed by JP,54-4861,A, JP,3-64389,B, etc. Moreover, the multilayer tube container which has a polyolefine layer and an ethylene-vinyl alcohol copolymer layer is also proposed by JP,57-57338,B etc.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it was not what it can be satisfied [with the multilayer container which used as the ethylene-vinyl alcohol copolymer layer the inside proposed by JP,54-4861,A, JP,3-64389,B, etc.] of in respect of heat sealing of a pars basilaris ossis occipitalis. Moreover, the ethylene-vinyl alcohol copolymer had large hygroscopicity, and it was not suitable when contents were water nature matter. Furthermore, it was not what it can not necessarily be satisfied [with the multilayer tube container which made the polyolefine the inside-and-outside side proposed by JP,57-57338,B, and made the interlayer the ethylene-vinyl alcohol copolymer] of in respect of contents-proof nature although heat sealing of a pars basilaris ossis occipitalis is possible.

[0005] On the other hand, although the tube containers the object for milling toothbrushing, for hand creams, etc. become recent years and the plastic envelope which it is lightweight and is not damaged has come to be used instead of a glassware, what satisfies the performance of both contents-proof nature and the heat-sealing nature of a pars basilaris ossis occipitalis is demanded. In order to attain the above-mentioned request, this invention person etc. offers the multilayer tube container with which the innermost layer was formed by the specific ethylene-vinyl alcohol copolymer, and it excelled in contents-proof nature by considering as specific lamination, and a smell retaining property and shelf life have been improved.

[0006]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, there is little adsorptivity of the contents characterized by having the innermost layer which an ethylene content becomes from a 35-55-mol % ethylene-vinyl alcohol copolymer, the adhesive resin layer which consists of a denaturation olefin system resin, and the base material layer which consists of an olefin system

r sin, and the multilayer tube container for milling toothbrushing with easy heat sealing of a pars basilaris ossis occipitalis is offered.

[0007] Furthermore, according to this invention, it has the innermost layer which an ethylene content becomes from a 35–55–mol % ethylene–vinyl alcohol copolymer, the adhesive resin layer which consists of a denaturation olefin system resin, the damp-proof resin layer which consists of an allyl ne-annular olefine copolymer, and the base–material layer which consists of an olefin system resin, and there is little adsorptivity of contents and the multilayer tube container for milling toothbrushing with easy heat sealing of a pars basilaris ossis occipitalis is offered.

[0008] Moreover, after an ethylene content fills up with contents the multilayer tube container containing the innermost layer which consists of a 35–55–mol % ethylene–vinyl alcohol copolymer, the adhesive resin layer which consists of a denaturation olefin system resin, the damp-proof resin layer which consists of an ethylene–annular olefine copolymer, and the base–material layer which consists of an olefin system resin according to this invention, the packing object for milling toothbrushing with little adsorptivity of the contents which come to heat seal the insides of a pars basilaris ossis occipitalis is offered.

[0009] Furthermore, the innermost layer which an ethylene content becomes from a 35–55–mol % ethylene–vinyl alcohol copolymer according to this invention, After filling up with contents the multilayer tube container containing the adhesive resin layer which consists of a denaturation olefin system resin, and the base–material layer which consists of an olefin system resin, After spraying a hot air with a temperature of 400 degrees C on the inside of a pars basilaris ossis occipitalis and heating only an inside to the temperature which can be heat sealed, the manufacture method of the packing object for milling toothbrushing with little adsorptivity of contents is offered by performing heat sealing.

[0010]

[Function] It excels in contents–proof nature, and a smell retaining property and shelf life are improved, and this invention is based on the knowledge that heat sealing of a pars basilaris ossis occipitalis can obtain the easy multilayer tube container for milling toothbrushing, when the acid denaturation olefin system resin and base–material layer which the ethylene content denaturalized the innermost layer by the 35–55–mol % ethylene–vinyl alcohol copolymer, and denaturalized the interlayer by the maleic anhydride etc. are used as a polyethylene system resin and the L–menthol amount of adsorption carries out to 10microg/below a book.

[0011] Furthermore, the innermost layer which an ethylene content becomes from a 35–55–mol % thylene–vinyl alcohol copolymer according to this invention, The adhesive resin layer which consists of a denaturation olefin system resin, and the damp-proof resin layer which consists of an annular olefin polymer or a copolymer, By having the base–material layer which consists of an olefin system resin, using the L–menthol amount of adsorption as 10microg/below a book, using the amount of L–menthol transparency as 5mg/below a book preferably 30mg/below a book, and making the amount of moisture transparency into 3% or less It is few, and it scours and the adsorptivity of contents is based on the knowledge excellent in a smell retaining property and moisture resistance that the multilayer tube container for toothbrushing can be obtained.

[0012] As an innermost layer used for this invention, it became clear by specifying an ethylene content, the melting point, and a melt flow rate for there to be little adsorption of contents and for heat sealing of a bottom be easy. Then, a 35–55–mol % and ethylene [which is a range for 1.4–7.0g / 10 minutes preferably about the range of 150–175 degrees C and a melt flow rate (MFR) in the 40–50–mol range of %, and the melting point]–vinyl alcohol copolymer is used in an ethylene content. In addition, other resins, for example, polyamide resin etc., can be blended in the range which does not spoil the purpose of this invention.

[0013] If the ethylene content in an ethylene–vinyl alcohol copolymer exceeds 55–mol %, while the heat-sealing natur of a bottom b com s good, th increas in the amount of adsorption of contents and the fall of a smell retaining property will produc it. On the other hand, an ethylene content is difficult for the heat-sealing nature of a bottom less than [35 mol %], and shock resistance , a shatt r strength–proof, environment–proof stress–cracking nature, tc. fall r markably.

[0014] The adhesive resin indicated by JP,57–57338,B can be used as an adhesive resin used for

this invention. The olefin system resin which denaturalized especially according to a carboxylic acid or its anhydride graft polymerization, such as a maleic acid and a maleic anhydride, etc. is suitable.

[0015] as the olefin system resin of the base-material layer used for this invention — density — 0.910 — 0.925 g/cm³ a low density polyethylene, the low density polyethylene by which the polymerization was carried out using the metallocene catalyst, or a line — a low density polyethylene is suitable. Density is 0.925 g/cm³. If it exceeds, squeeze nature (extraction nature) and transparency will fall and air back aptitude will also become bad. here — a line — a low density polyethylene is the copolymer of ethylene and a small amount of alpha olefin, it has a short side chain based on an alpha olefin, and the polymer structure has become a line. As an alpha olefin contained in a copolymer, a carbon number is suitable for four or more alpha olefins, for example, butene-1, a pentene-1, a hexene-1, and 4-methyl pentene-1 grade are mentioned. Furthermore, the resin constituent of an olefin system resin and a scrap resin can be used as a base-material layer, and a scrap resin constituent layer can also newly be prepared.

[0016] Furthermore, as a damp-proof resin, the annular olefin polymer or the copolymer is excellent in damp-proofing, and an ethylene-annular olefine copolymer is especially suitable. 10—50-mol %, especially 15—45-mol% of the annular olefin content in an ethylene-annular olefine copolymer is desirable. As an annular olefin polymer or a copolymer, a bicyclo [2, 2, 1] hept-2-en, tetracyclo [4, 4, 0, 12, 5, 17, 10]-3-dodecen, etc. are suitable, and the annular olefine resin indicated by JP,3-726,A, JP,2-196832,A, etc. can be used. By forming this damp-proof resin layer, the water retention of not only the improvement of the adsorptivity of contents but contents, a smell retaining property, etc. are improved remarkably.

[0017] In addition, this invention can blend various matter, for example, an antioxidant, an antistatic agent, a color pigment, an antibacterial resin, etc. in the range which does not spoil the purpose of invention into each resin layer which constitutes a multilayer tube container. Moreover, the multilayer tube container of this invention is not limited to the aforementioned three-tiered structure and four layer structures, but can form a gas barrier nature resin layer, a surface glossiness resin layer, a surface frosting resin layer, etc. As a surface glossiness resin, an ethylene-propylene random copolymer, syndiotactic polypropylene, etc. are desirable, and the resin constituent of an ethylene-propylene block copolymer and a high density polyethylene is suitable as a surface frosting resin.

[0018]

[The form of operation of this invention] The tube container 1 consists of the mouth neck 2, a shoulder 3, a drum section 4, and a bottom 5 in drawing 1 which shows an example of the multilayer tube container of this invention. The insides pile up a bottom 5 and it is welded with heat sealing, the ultrasonic seal, the RF seal, etc. next, drawing 2 — the cross section of a multilayer tube container drum section — expressing — an innermost layer 6 — an ethylene content — from a 35—55-mol % ethylene-vinyl alcohol copolymer — becoming — the adhesive resin layer 7 — from maleic-anhydride denaturation polyethylene — becoming — the base-material layer 8 — a line — a part of three-tiered structure which consists of a low density polyethylene — it is an expanded sectional view

[0019] furthermore, drawing 3 — the cross section of the drum section of a multilayer tube container — expressing — innermost layer 6' — an ethylene content — from a 35—55-mol % thylene-vinyl alcohol copolymer — becoming — adhesive resin layer 7' and 7" — from maleic-anhydride denaturation polyethylene — becoming — the damp-proof resin layer 9 — from an ethylene-annular olefine copolymer — becoming — base-material layer 8' — a line — a part of five layer structures which consist of a low density polyethylene — it is an expanded sectional view

[0020] The thickness ratio of an innermost layer and a base-material layer has the desirable range of 1:10—1:30, and especially the range of 1:12—1:25 is suitable for it. Moreover, the thickness ratio of a damp-proof resin layer and a base-material layer has the desirable range of 1:5—1:20, and the range of 1:7—1:15 is suitable for it especially. In addition, the thickness of a base-material layer is determined by intensity, firmness, etc. which are required of the container itself.

[0021]

[Exampl]

[Examples 1-3] For a melt flow rat (MFR), density is 0.920 g/cm³ at 1g / 10 minut s as a base-material layer. Low-density-polyethylene is supplied to the 1st extruder. The maleic-anhydride denaturation polyethylene whose carbonyl group concentration is 40meq(s) / 100g as an adhesive resin layer is supplied to the 2nd extruder. The ethylene-vinyl alcohol copolymer whose melting point an ethylene content is 44-mol % and is 165 degrees C as an innermost layer (example 1), The ethylene-vinyl alcohol copolymer (example 2) and ethylene content whose melting point an ethylene content is 38-mol % and is 175 degrees C 47-mol %, the multilayer parison by which the melting point supplied the ethylene-vinyl alcohol copolymer (example 3) which is 160 degrees C to the 3rd extruder, respectively, and extrusion molding was carried out to the three-tiered structure — metal mold — an innermost layer each thickness of each class in the drum section of the multilayer bottle obtained by carrying out melting blow molding inside 20 micrometers The adhesive resin layer was 10 micrometers and the base-material layer was 420 micrometers. The bottom end of three kinds of this multilayer bottle was cut, and it considered as the multilayer tube container whose inner capacity is 350ml. After sealing the mouth section of this multilayer tube container by the cap, the sealant, etc. and being filled up with contents from the bottom, it heat sealed by having sprayed the temperature of 400 degrees C, and the 430-degree C hot air on the inside of a bottom cutting part, and having heated to the temperature which can heat seal an inside, and the multilayer tube packing object was acquired. The evaluation result is shown in Table 1.

[0022]

[Examples 4-6] as a base-material layer — MFR — 1g / 10 minutes — density — 0.923 g/cm³ Low-density-polyethylene ethylene is supplied to the 1st extruder. a line — The maleic-anhydride denaturation polyethylene whose carbonyl group concentration is 60meq(s) / 100g as an adhesive resin layer is supplied to the 2nd extruder. The ethylene-vinyl alcohol copolymer whose melting point an ethylene content is 44-mol % and is 165 degrees C as an innermost layer (example 4), The ethylene-vinyl alcohol copolymer (example 5) and ethylene content whose melting point an ethylene content is 38-mol % and is 175 degrees C 47-mol %, The ethylene-vinyl alcohol copolymer (example 6) whose melting point is 160 degrees C is supplied to the 3rd extruder, respectively. furthermore, the multilayer parison by which supplied the 22 mol % [of annular olefin contents] ethylene-annular olefine copolymer to the 4th extruder as a dampproof resin layer, and extrusion molding was carried out to five layer structures — metal mold — an innermost layer each thickness of each class in the drum section of the multilayer bottle obtained by carrying out melting blow molding inside 20 micrometers For each adhesive resin layer, 5 micrometers and the dampproof resin layer were [40 micrometers and the base-material layer] 360 micrometers. The bottom end of three kinds of this multilayer bottle was cut, and it considered as the multilayer tube container whose inner capacity is 350ml. Subsequently, after sealing the mouth section of this multilayer tube container by heat-sealing material and being filled up with contents from the cutting part of a bottom, it heat sealed by having sprayed the temperature of 400 degrees C, and the 430-degree C hot air on the inside of the cutting part of a bottom, and having heated to the temperature which can heat seal only an inside, and the multilayer tube packing object was acquired. The evaluation result is shown in Table 1.

[0023]

[Th example 1 of comparison] For MFR, density is 0.920 g/cm³ at 1g / 10 minutes as a base-material layer of an inside-and-outside layer. Low-density-polyethylene ethylene is supplied to the 1st extruder. Maleic-acid denaturation polyethylene is supplied to the 2nd extruder as an adhesive resin layer. An ethylene content as an interlayer 32-mol %, the multilayer parison by which the melting point supplied the ethylene-vinyl alcohol copolymer (example 1 of comparison) which is 183 degrees C to the 3rd extruder, and extrusion molding was carried out to five layer structures — metal mold — 210 micrometers and an adhesive resin layer each the thickness of each class in the drum section of the multilayer bottle obtained by carrying out melting blow molding inside 5 micrometers [a inner layer] The interlayer was 20 micrometers and the outer layer was 200 micrometers. The bottom end of this multilayer bottle was cut and it consider d

as the multilayer tube container whose inner capacity is 350ml. After sealing the mouth section of this multilayer tube container by the sealant and being filled up with contents from the cutting part of a bottom, temperature was heat sealed using the 220-degree C heat-sealing bar, and the multilayer tube packing object was acquired. The evaluation result is shown in Table 1.

[0024]

[The examples 2 and 3 of comparison] For MFR, density is 0.920 g/cm³ at 1g / 10 minutes as a base-material layer. Low-density-polyethylene ethylene is supplied to the 1st extruder. Maleic-acid denaturation polyethylene is supplied to the 2nd extruder as an adhesive resin layer. The ethylene-vinyl alcohol copolymer (example 2 of comparison) and ethylene content whose melting point an ethylene content is 32-mol % and is 180 degrees C as an innermost layer 60-mol %, the multilayer parison by which the melting point supplied the ethylene-vinyl alcohol copolymer (example 3 of comparison) which is 150 degrees C to the 3rd extruder, respectively, and extrusion molding was carried out to the three-tiered structure — metal mold — an innermost layer each thickness of each class in the drum section of the multilayer bottle obtained by carrying out melting blow molding inside 20 micrometers. The adhesive resin layer was 10 micrometers and the base-material layer was 420 micrometers. The pars-basilaris-ossis-occipitalis end of these multilayer bottles was cut, and it considered as the multilayer tube container whose inner capacity is 350ml. After sealing the regio oralis of this multilayer tube container by the sealant and being filled up with contents from the cutting part of a pars basilaris ossis occipitalis, temperature was heat sealed using the 220-degree C heat-sealing bar, and the multilayer tube packing object was acquired. The evaluation result is shown in Table 1.

[0025]

[Example 7] as a base-material layer — MFR — 1g / 10 minutes — density — 0.923 g/cm³. The resin constituent which blended the scrap resin with the low density polyethylene 40% of the weight is supplied to the 1st extruder. a line — The maleic-anhydride denaturation polyethylene whose carbonyl group concentration is 60meq(s) / 100g as an adhesive resin layer is supplied to the 2nd extruder. An ethylene content supplies an ethylene [whose melting point are 44 mol % and is 165 degrees C]-vinyl alcohol copolymer (example 7) to the 3rd extruder as an innermost layer. Furthermore, a 20 mol % [of annular olefin contents] ethylene-annular olefine copolymer is supplied to the 4th extruder. as an outermost layer of drum — MFR — 1g / 10 minutes — density — 0.923 g/cm³ a line — the multilayer parison by which supplied low-density-polyethylene ethylene to the 5th extruder, and extrusion molding was carried out to six layer structures — metal mold — the thickness in the drum section of the multilayer bottle obtained by carrying out melting blow molding inside For 40 micrometers and the adhesive resin layer, 5 micrometers and the base-material layer were [the inside to the innermost layer / 20 micrometers and the adhesive resin layer / 5 micrometers and the damp-proof resin layer / 300 micrometers and the outermost layer of drum] 30 micrometers. The pars-basilaris-ossis-occipitalis end of the obtained multilayer bottle was cut, and it considered as the multilayer tub container with which inner capacity is set to 350ml. After sealing the regio oralis of this multilayer tube container by the sealant and being filled up with contents from the cutting part of a pars basilaris ossis occipitalis, it heat sealed by having sprayed the hot air with a temperature of 400 degrees C on the inside of the cutting part of a pars basilaris ossis occipitalis, and having heated to the temperature which can heat seal an inside, and the multilayer tube packing object was acquired. The evaluation result is shown in Table 1.

[0026]

[Example 8] as a base-material layer — MFR — 1g / 10 minutes — density — 0.923 g/cm³. A low density polyethylene is supplied to the 1st extruder. a line — The maleic-anhydride denaturation polyethylene whose carbonyl group concentration is 60meq(s) / 100g as an adhesive resin layer is supplied to the 2nd extruder. an ethylene content as an innermost layer at 44-mol %. The thylene-vinyl alcohol copolymer (example 8) whose melting point is 165 degrees C is supplied to the 3rd extruder. Furthermore, a 22 mol % [of annular olefin contents] ethylene-annular olefine copolymer is supplied to the 4th extruder. An ethylene content as a gas barrier nature resin layer 32-mol %, the multilayer parison by which the melting point supplied the thylene-vinyl alcohol copolymer which is 183 degrees C to the 5th extruder, and extrusion

molding was carried out to seven layers — metal mold — an innermost layer from the inside the thickness in the drum section of the multilayer bottle obtained by carrying out melting blow molding inside 20 micrometers For 5 micrometers and the gas barrier nature resin layer, 20 micrometers and the adhesive resin layer [the adhesive resin layer / 5 micrometers and the damp-proof resin layer / 40 micrometers and the adhesive resin layer / 5 micrometers and the base-material layer] 300 micrometers. The pars-basilaris-ossis-occipitalis end of this multilayer bottle was cut, and it considered as the multilayer tube container with which inner capacity is set to 350ml. After sealing the regio oralis of this multilayer tube container by the sealant and being filled up with contents from the cutting part of a pars basilaris ossis occipitalis, it heat sealed by having sprayed the hot air with a temperature of 400 degrees C on the inside of the cutting part of a pars basilaris ossis occipitalis, and having heated to the temperature which can heat seal an inside, and the multilayer tube packing object was acquired. The evaluation result is shown in Table 1.

[0027] It is the portion which is in contact with the contents of each container after saving the container filled up with 60g of white milling toothbrushing of test-method (1). L-menthol amount-of-adsorption marketing for four weeks at 37 degrees C 2cm² It started and 50 degrees C and extraction of 24-hour L-menthol were performed by about 1ml ethanol. What carried out the scalpel rise of the extract by ethanol at 10ml was made into the sample for gas chromatographies. The amount of adsorption per container was computed from the internal-surface product of a container. A flavor will become bad if the amount of adsorption exceeds 10mg/a book.

(2) It is filled up with water to the close eye line of the amount container of . moisture transparency, and the regio oralis is sealed by the sealant, and the weight of a container is measured, after saving for 6 hours and carrying out air conditioning under 40 degrees C, and 30% conditions of RH. After saving this container for six months under 40 more degrees C, and 30% conditions of RH, a container carries out a gravimetry and the decrement of moisture is measured. If the amount of moisture transparency exceeds 3%, the water retention of contents will become bad.

(3) After sealing in the glassware the packing object which carried out restoration seal of 100g of the white milling toothbrushing of . smell retaining property marketing and saving it for four weeks at 37 degrees C, the gas in a glassware was extracted and it considered as the sample (1mg) for gas chromatographies. The amount of L-menthol transparency per container was converted from the L-menthol concentration in this sample, and the smell retaining property was judged. If the amount of L-menthol transparency exceeds 30microg/a book, a smell retaining property will become bad, and it is desirable to carry out to 5microg/below a book especially 30microg/below a book.

(4) The seal state of the packing object sealed on the SHI conditions indicated by . heat-sealing nature example and the example of comparison is seen, and good (O) and a defect (x) are judged.

[0028]

[Table 1]

	エチレン 含有量 (モル%)	融点 (°C)	加熱温 度 (°C)	Lmenthol 吸着量 (mg/本)	水 分 透過程 (%)	保香性 (μg/本)	ヒート シール性
実施例1	44	165	400	7	3	30	○
実施例2	38	175	430	6	3	30	○
実施例3	47	160	400	9	3	30	○
実施例4	44	165	400	7	1	1以下	○
実施例5	38	175	430	6	1	1以下	○
実施例6	47	160	400	8	1	1以下	○
比較例1	32	183	220	18	3	30	○
比較例2	32	183	220	5	5	20	×
比較例3	60	150	220	11	3	40	×
実施例7	44	165	400	7	1	1以下	○
実施例8	44	165	400	7	1	1以下	○

[0029]

[Effect of the Invention] By forming the damp-proof resin layer which an ethylene content becomes from the innermost layer which consists of a 35-55-mol % ethylene-vinyl alcohol copolymer, the adhesive resin layer which consists of a denaturation olefin system resin, and the base-material layer which consists of an olefin system resin, and becomes from an annular oil film polymer or a copolymer as occasion demands according to this invention, there is little adsorption of contents, and it has the outstanding smell retaining property and the outstanding damp-proofing, and has ** squeeze nature and the ** heat-sealing nature of a bottom

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing of longitudinal section of the multilayer tube container of this invention.

[Drawing 2] it can set to the drum section of a three-layer tube container — it is a cross section in part

[Drawing 3] it can set to the drum section of a five-layer tube container — it is a cross section in part

[Description of Notations]

- 1 Container
- 2 Mouth Regions of Neck
- 3 Shoulder
- 4 Drum Section
- 5 Pars Basilaris Ossis Occipitalis
- 6 6' Innermost layer
- 7, 7', 7" Adhesive resin layer
- 8 8' Base-material layer
- 9 Dampproof Resin Layer

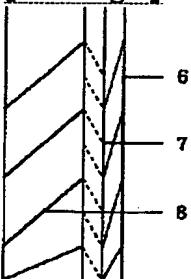
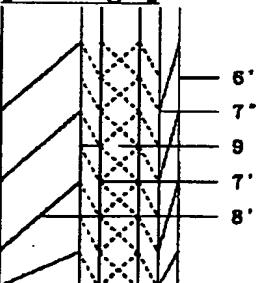
[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]**[Drawing 2]****[Drawing 3]**

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-5721

(43)公開日 平成11年(1999)1月12日

(51)Int.Cl.⁶

A61K 7/16
B32B 27/28
27/32
B65D 35/08

識別記号

102

F I

A61K 7/16
B32B 27/28
27/32
B65D 35/08

102

C

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全7頁)

(21)出願番号

特願平9-171285

(22)出願日

平成9年(1997)6月13日

(71)出願人 000003768

東洋製罐株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72)発明者 坂野 弘三郎

神奈川県横浜市磯子区杉田6丁目4番15号

(72)発明者 山口 裕司

神奈川県川崎市中原区下小田6丁目7番27号

(72)発明者 伊藤 卓郎

神奈川県横須賀市長沢3丁目3番4号

(72)発明者 伊藤 牧子

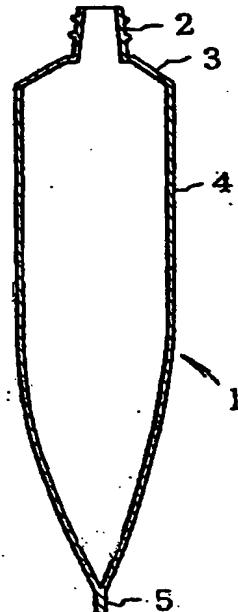
神奈川県横浜市神奈川区西神奈川1丁目5番10号

(54)【発明の名称】歯磨用多層チューブ容器及び包装体並びに包装体の製法

(57)【要約】

【目的】本発明は、内容物の吸着性が少なく、保香性に優れ、かつ底部のヒートシールが容易な多層チューブ容器を提供する。

【構成】本発明は、エチレン含有量が35~55モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体からなる最内層と、変性オレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層と、必要により環状オレフィン重合体または共重合体からなる防湿性樹脂層と、オレフィン系樹脂からなる基材層とを備え、L-menthol吸着量が15μg/本以下である内容物の吸着性の少ない練り歯磨用多層チューブ容器及び多層チューブ包装体並びにその製造方法に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン含有量が35～55モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体からなる最内層と、変性オレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層と、オレフィン系樹脂からなる基材層とを備え、L-mentholの吸着量が10μg/本以下であることを特徴とする内容物の吸着性の少ない練り歯磨用多層チューブ容器。

【請求項2】 エチレン含有量が35～55モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体からなる最内層と、変性オレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層と、環状オレフィン重合体または共重合体からなる防湿性樹脂層と、オレフィン系樹脂からなる基材層とを備え、L-menthol吸着量が10μg/本以下であることを特徴とする内容物の吸着性の少ない練り歯磨用多層チューブ容器。 10

【請求項3】 防湿性樹脂層がエチレン-環状オレフィン共重合体である請求項2に記載された多層チューブ容器。

【請求項4】 L-menthol透過量が5mg/本以下で、水分透過量が3%以下である請求項2または3に記載された多層チューブ容器。 20

【請求項5】 オレフィン系樹脂が線状低密度ポリエチレンまたは0.910～0.925g/cm³の密度を有する低密度ポリエチレンである請求項1ないし4のいずれか1項に記載された多層チューブ容器。

【請求項6】 オレフィン系樹脂がメタロセン触媒を用いて重合された低密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレンから選ばれた少なくとも1種の樹脂である請求項1ないし5のいずれか1項に記載された多層チューブ容器。 30

【請求項7】 オレフィン系樹脂とスクラップ樹脂との混合物からなる樹脂組成物層を含んでいる請求項1ないし6のいずれか1項に記載された多層チューブ容器。

【請求項8】 エチレン含有量が35～55モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体からなる最内層と、変性オレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層と、エチレン-環状オレフィン共重合体からなる防湿性樹脂層と、オレフィン系樹脂からなる基材層とを含む多層チューブ容器に内容物を充填した後、底部の内面同士をヒートシールしてなる内容物の吸着性の少ない練り歯磨包装体。 40

【請求項9】 エチレン含有量が35～55モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体からなる最内層と、変性オレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層と、オレフィン系樹脂からなる基材層とを含む多層チューブ容器に内容物を充填した後、底部の内面に温度400℃のホットエアを吹き付けて内面のみをヒートシール可能温度に加熱した後、ヒートシールを行うことを特徴とする内容物の吸着性の少ない練り歯磨用包装体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は内容物の吸着性の少ないプラスチック容器に関し、更に詳細には、最内層をエチレン-ビニルアルコール共重合体からなり、L-mentholの吸着量が少ない歯磨用多層チューブ容器及び包装体並びにその製法に関する。

【0002】

【従来技術】 プラスチック容器は、軽量で破損しにくく取り扱いが容易であることからガラス容器等に代わって種々の内容物を入れる包装容器として広く使用されている。特に、ポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン系樹脂製容器は比較的の安価で容器への成形加工も容易であることから、食料品、液体飲料、調味料、液体洗剤、化粧品等の幅広い分野における包装容器として使用されている。

【0003】 一方、エチレン-ビニルアルコール共重合体層は耐溶剤性が優れていることに着目して内面をエチレン-ビニルアルコール共重合体層にした多層容器が特開昭54-4861号公報、特公平3-64389号公報等で提案されている。また、ポリオレフィン層とエチレン-ビニルアルコール共重合体層とを有する多層チューブ容器も特公昭57-57338号公報等で提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】 しかしながら、特開昭54-4861号公報、特公平3-64389号公報等で提案された内面をエチレン-ビニルアルコール共重合体層にした多層容器では底部のヒートシールの点で満足できるものではなかった。また、エチレン-ビニルアルコール共重合体は吸湿性が大きく、内容物が含水性物質の場合には適さなかった。更に、特公昭57-57338号公報で提案された内外面をポリオレフィン、中間層をエチレン-ビニルアルコール共重合体にした多層チューブ容器では底部のヒートシールは可能であるが、耐内容物性の点で必ずしも満足できるものではなかった。

【0005】 一方、練り歯磨用、ハンドクリーム用等のチューブ容器は近年になってガラス容器に代わって軽量で破損しないプラスチック容器が使われるようになってきたが、耐内容物性及び底部のヒートシール性の両方の性能を満足するものが要望されている。上記要望を達成するために、本発明者等は、最内層を特定のエチレン-ビニルアルコール共重合体で形成し、特定の層構成とすることによって耐内容物性に優れ、かつ保香性、保存性の改善された多層チューブ容器を提供する。

【0006】

【問題点を解決するための手段】 本発明によれば、エチレン含有量が35～55モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体からなる最内層と、変性オレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層と、オレフィン系樹脂からなる基材層とを備えていることを特徴とする内容物の吸着性の少なく、底部のヒートシールが容易である練り歯磨用

多層チューブ容器が提供される。

【0007】更に、本発明によれば、エチレン含有量が35～55モル%のエチレンービニルアルコール共重合体からなる最内層と、変性オレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層と、エチレンー環状オレフィン共重合体からなる防湿性樹脂層と、オレフィン系樹脂からなる基材層とを備え、内容物の吸着性が少なく、底部のヒートシールが容易である練り歯磨用多層チューブ容器が提供される。

【0008】また、本発明によれば、エチレン含有量が35～55モル%のエチレンービニルアルコール共重合体からなる最内層と、変性オレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層と、エチレンー環状オレフィン共重合体からなる防湿性樹脂層と、オレフィン系樹脂からなる基材層とを含む多層チューブ容器に内容物を充填した後、底部の内面同士をヒートシールしてなる内容物の吸着性の少ない練り歯磨用包装体が提供される。

【0009】更に、本発明によれば、エチレン含有量が35～55モル%のエチレンービニルアルコール共重合体からなる最内層と、変性オレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層と、オレフィン系樹脂からなる基材層とを含む多層チューブ容器に内容物を充填した後、底部の内面に温度400℃のホットエアを吹き付けて内面のみをヒートシール可能温度に加熱した後、ヒートシールを行うことにより内容物の吸着性の少ない練り歯磨用包装体の製造方法が提供される。

【0010】

【作用】本発明は、最内層をエチレン含有量が35～55モル%のエチレンービニルアルコール共重合体、中間層を無水マレイン酸等で変性された酸変性オレフィン系樹脂、基材層をポリエチレン系樹脂とし、L-menthohol吸着量が10μg/本以下とすることにより、耐内容物性に優れ、かつ保香性及び保存性が改善され、底部のヒートシールが容易な練り歯磨用多層チューブ容器を得ることができるという知見に基づくものである。

【0011】更に、本発明によれば、エチレン含有量が35～55モル%のエチレンービニルアルコール共重合体からなる最内層と、変性オレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層と、環状オレフィン重合体または共重合体からなる防湿性樹脂層と、オレフィン系樹脂からなる基材層とを備え、L-menthohol吸着量を10μg/本以下とし、L-menthohol透過量を30mg/本以下、好ましくは5mg/本以下とし、水分透過量を3%以下とすることにより、内容物の吸着性が少なく、保香性、耐湿性に優れた練り歯磨用多層チューブ容器を得ることができるという知見に基づくものである。

【0012】本発明に使用する最内層としては、エチレン含有量、融点及びメルトフローレイトを特定することによって、内容物の吸着性が少なく、底部のヒートシールが容易であることに判明した。そこで、エチレン含有量

を35～55モル%、好ましくは40～50モル%の範囲、融点を150～175℃の範囲、メルトフローレイト(MFR)を1.4～7.0g/10分の範囲であるエチレンービニルアルコール共重合体が用いられる。

尚、本発明の目的を損なわない範囲で他の樹脂、例えばポリアミド樹脂等を配合することができる。

【0013】エチレンービニルアルコール共重合体中のエチレン含有量が55モル%を超えると、底部のヒートシール性はよくなる反面、内容物の吸着量の増加や保香性の低下が生じる。一方、エチレン含有量が35モル%未満では、底部のヒートシール性が困難であり、耐衝撃性、耐落下強度、耐環境ストレスクラッキング性等が著しく低下する。

【0014】本発明に使用する接着性樹脂として、特公昭57-57338号公報に記載されている接着性樹脂が使用できる。特に、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボン酸またはその無水物グラフト重合等により変性されたオレフィン系樹脂が好適である。

【0015】本発明に使用する基材層のオレフィン系樹

脂としては、密度が0.910～0.925g/cm³の低密度ポリエチレン、メタロセン触媒を用いて重合された低密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレンが好適である。密度が0.925g/cm³を超えると、スクイズ性(絞り出し性)や透明性が低下し、エアパック適性も悪くなる。ここで、線状低密度ポリエチレンはエチレンと少量のα-オレフィンとの共重合体であり、α-オレフィンに基づく短い側鎖を有し、その重合体構造が線状になっている。共重合体中に含有されるα-オレフィンとしては、炭素数が4以上のα-オレフィンが好適であり、例えば、ブテン-1、ベンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルベンテン-1等が挙げられる。更に、基材層としてオレフィン系樹脂とスクラップ樹脂との樹脂組成物を使用することができ、新たにスクラップ樹脂組成物層を設けることもできる。

【0016】更に、防湿性樹脂としては、環状オレフィン重合体または共重合体が防湿性に優れており、特にエチレンー環状オレフィン共重合体が好適である。エチレンー環状オレフィン共重合体中の環状オレフィン含有量は10～50モル%、特に、15～45モル%が好ましい。環状オレフィン重合体または共重合体としては、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2.5}]、1^{7.10}] -3-ドデセン等が好適であり、特開平3-726号公報、特開平2-196832号公報等に記載されている環状オレフィン樹脂が使用できる。この防湿性樹脂層を形成することによって、内容物の吸着性の改善のみならず、内容物の保水性、保香性等が著しく改善される。

【0017】尚、本発明は、多層チューブ容器を構成する各樹脂層中に発明の目的を損なわない範囲で各種物質、例えば、酸化防止剤、帯電防止剤、着色顔料、抗菌

性樹脂等を配合することができる。また、本発明の多層チューブ容器は、前記3層構造、4層構造に限定されず、ガスバリヤー性樹脂層、表面光沢性樹脂層、表面フロスト樹脂層等を形成することができる。表面光沢性樹脂として、エチレン-プロピレンランダム共重合体、シンジオタクティックポリプロピレン等が好ましく、表面フロスト樹脂としては、エチレン-プロピレンプロック共重合体と高密度ポリエチレンとの樹脂組成物が好適である。

【0018】

【本発明の実施の形態】本発明の多層チューブ容器の一例を示す図1において、チューブ容器1は口頸部2、肩部3、胴部4及び底部5からなる。底部5は、その内面同士が重ね合わされて、ヒートシール、超音波シール、高周波シール等により融着されている。次に、図2は多層チューブ容器胴部の断面を表し、最内層6がエチレン含有量が35～55モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体からなり、接着性樹脂層7が無水マレイン酸変性ポリエチレンからなり、基材層8が線状低密度ポリエチレンからなる3層構造の一部拡大断面図である。

【0019】更に、図3は多層チューブ容器の胴部の断面を表し、最内層6'がエチレン含有量が35～55モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体からなり、接着性樹脂層7'、7"が無水マレイン酸変性ポリエチレンからなり、防湿性樹脂層9がエチレン-環状オレフィン共重合体からなり、基材層8'が線状低密度ポリエチレンからなる5層構造の一部拡大断面図である。

【0020】最内層と基材層との厚み比は1:1.0～1:3.0の範囲が好ましく、特に1:1.2～1:2.5の範囲が好適である。また、防湿性樹脂層と基材層との厚み比は1:5～1:20の範囲が好ましく、特に、1:7～1:15の範囲が好適である。尚、基材層の厚みは容器自体に要求される強度、保形性等によって決定される。

【0021】

【実施例】

【実施例1～3】基材層としてメルトフローレイト(MFR)が1g/10分で密度が0.920g/cm³の低密度ポリエチレンエチレンを第1押出機に供給し、接着性樹脂層としてカルボニル基濃度が40meq/100gの無水マレイン酸変性ポリエチレンを第2押出機に供給し、最内層としてエチレン含有量が44モル%、融点が165℃のエチレン-ビニルアルコール共重合体(実施例1)、エチレン含有量が38モル%、融点が175℃のエチレン-ビニルアルコール共重合体(実施例2)及びエチレン含有量が47モル%、融点が160℃のエチレン-ビニルアルコール共重合体(実施例3)を第3押出機にそれぞれ供給して3層構造に押出成形された多層パリソンを金型内で溶融ブロー成形して得られた多層ボトルの胴部における各層の厚みは何れも最内層が20μm、各接着性樹脂層が5μm、防湿性樹脂層が40μm、基材層が360μmであった。この3種類の多層ボトルの底部末端を切断し、内容量が350mlである多層チューブ容器とした。次いで、この多層チューブ容器の口部をヒートシール材により密封し、底部の切断箇所より内容物を充填した後、底部の切断箇所の内面に温度400℃及び430℃のホットエアを吹き付けて内面のみをヒートシール可能な温度に加熱してヒートシールを行って多層チューブ包装体を得た。その評価結果を表1に示す。

【0023】

【比較例1】内外層の基材層としてMFRが1g/10分で密度が0.920g/cm³の低密度ポリエチレンエチレンを第1押出機に供給し、接着性樹脂層としてマレイン酸変性ポリエチレンを第2押出機に供給し、中間層としてエチレン含有量が32モル%、融点が183℃のエチレン-ビニルアルコール共重合体(比較例1)を第3押出機に供給して5層構造に押出成形された多層パリソンを金型内で溶融ブロー成形して得られた多層ボトルの胴部における各層の厚みは内層が210μm、接着性樹脂層が各5μm、中間層が20μm、外層が200μmであった。この多層ボトルの底部末端を切断し、内容量が350mlである多層チューブ容器とした。この多層チューブ容器の口部をシール材で密封し、底部の切

μm、接着性樹脂層が10μm、基材層が420μmであった。この3種類の多層ボトルの底部末端を切断し、内容量が350mlである多層チューブ容器とした。この多層チューブ容器の口部をキャップやシール材等により密封し、底部より内容物を充填した後、底部切断箇所の内面に温度400℃及び430℃のホットエアを吹き付けて内面をヒートシール可能な温度に加熱し、ヒートシールを行って多層チューブ包装体を得た。その評価結果を表1に示す。

【0022】

【実施例4～6】基材層としてMFRが1g/10分で密度が0.923g/cm³の線状低密度ポリエチレンエチレンを第1押出機に供給し、接着性樹脂層としてカルボニル基濃度が60meq/100gの無水マレイン酸変性ポリエチレンを第2押出機に供給し、最内層としてエチレン含有量が44モル%、融点が165℃のエチレン-ビニルアルコール共重合体(実施例4)、エチレン含有量が38モル%、融点が175℃のエチレン-ビニルアルコール共重合体(実施例5)及びエチレン含有量が47モル%、融点が160℃のエチレン-ビニルアルコール共重合体(実施例6)をそれぞれ第3押出機にそれぞれ供給し、更に防湿性樹脂層として環状オレフィン含有量22モル%のエチレン-環状オレフィン共重合体を第4押出機に供給して5層構造に押出成形された多層パリソンを金型内で溶融ブロー成形して得られた多層ボトルの胴部における各層の厚みは何れも最内層が20μm、各接着性樹脂層が5μm、防湿性樹脂層が40μm、基材層が360μmであった。この3種類の多層ボトルの底部末端を切断し、内容量が350mlである多層チューブ容器とした。次いで、この多層チューブ容器の口部をヒートシール材により密封し、底部の切断箇所より内容物を充填した後、底部の切断箇所の内面に温度400℃及び430℃のホットエアを吹き付けて内面のみをヒートシール可能な温度に加熱してヒートシールを行って多層チューブ包装体を得た。その評価結果を表1に示す。

【0023】

【比較例1】内外層の基材層としてMFRが1g/10分で密度が0.920g/cm³の低密度ポリエチレンエチレンを第1押出機に供給し、接着性樹脂層としてマレイン酸変性ポリエチレンを第2押出機に供給し、中間層としてエチレン含有量が32モル%、融点が183℃のエチレン-ビニルアルコール共重合体(比較例1)を第3押出機に供給して5層構造に押出成形された多層パリソンを金型内で溶融ブロー成形して得られた多層ボトルの胴部における各層の厚みは内層が210μm、接着性樹脂層が各5μm、中間層が20μm、外層が200μmであった。この多層ボトルの底部末端を切断し、内容量が350mlである多層チューブ容器とした。この多層チューブ容器の口部をシール材で密封し、底部の切

箇所より内容物を充填した後、温度を220℃のヒートシールバーを用いてヒートシールを行って多層チューブ包装体を得た。その評価結果を表1に示す。

【0024】

【比較例2、3】基材層としてMFRが1g／10分で密度が0.920g/cm³の低密度ポリエチレンエチレンを第1押出機に供給し、接着性樹脂層としてマレイン酸変性ポリエチレンを第2押出機に供給し、最内層としてエチレン含有量が32モル%、融点が180℃のエチレン-ビニルアルコール共重合体（比較例2）及びエチレン含有量が60モル%、融点が150℃のエチレン-ビニルアルコール共重合体（比較例3）を第3押出機にそれぞれ供給して3層構造に押出成形された多層パリソンを金型内で溶融プロー成形して得られた多層ボトルの胴部における各層の厚みは各層とも最内層が20μm、接着性樹脂層が10μm、基材層が420μmであった。これらの多層ボトルの底部末端を切断し、内容量が350mlである多層チューブ容器とした。この多層チューブ容器の口部をシール材で密封し、底部の切断箇所より内容物を充填した後、温度を220℃のヒートシールバーを用いてヒートシールを行って多層チューブ包装体を得た。その評価結果を表1に示す。

【0025】

【実施例7】基材層としてMFRが1g／10分で密度が0.923g/cm³の線状低密度ポリエチレンにスクラップ樹脂を40重量%配合した樹脂組成物を第1押出機に供給し、接着性樹脂層としてカルボニル基濃度が60meq／100gの無水マレイン酸変性ポリエチレンを第2押出機に供給し、最内層としてエチレン含有量が44モル%、融点が165℃のエチレン-ビニルアルコール共重合体（実施例7）を第3押出機に供給し、更に、環状オレフィン含有量20モル%のエチレン-環状オレフィン共重合体を第4押出機に供給し、最外層としてMFRが1g／10分で密度が0.923g/cm³の線状低密度ポリエチレンエチレンを第5押出機に供給して6層構造に押出成形された多層パリソンを金型内で溶融プロー成形して得られた多層ボトルの胴部における厚みは、内側から最内層が20μm、接着性樹脂層が5μm、防湿性樹脂層が40μm、接着性樹脂層が5μm、基材層が300μm、最外層が30μmであった。得られた多層ボトルの底部末端を切断し、内容量が350mlとなる多層チューブ容器とした。この多層チューブ容器の口部をシール材で密封し、底部の切断箇所より内容物を充填した後、底部の切断箇所の内面に温度400℃のホットエアを吹き付けて内面をヒートシール可能な温度に加熱してヒートシールを行って多層チューブ包装体を得た。その評価結果を表1に示す。

【0026】

【実施例8】基材層としてMFRが1g／10分で密度が0.923g/cm³の線状低密度ポリエチレンを第1

押出機に供給し、接着性樹脂層としてカルボニル基濃度が60meq／100gの無水マレイン酸変性ポリエチレンを第2押出機に供給し、最内層としてエチレン含有量が44モル%で、融点が165℃のエチレン-ビニルアルコール共重合体（実施例8）を第3押出機に供給し、更に環状オレフィン含有量22モル%のエチレン-環状オレフィン共重合体を第4押出機に供給し、ガスパリヤー性樹脂層としてエチレン含有量が32モル%、融点が183℃のエチレン-ビニルアルコール共重合体を第5押出機に供給して7層構造に押出成形された多層パリソンを金型内で溶融プロー成形して得られた多層ボトルの胴部における厚みは内側から最内層が20μm、接着性樹脂層が5μm、防湿性樹脂層が40μm、接着性樹脂層が5μm、ガスパリヤー性樹脂層が20μm、接着性樹脂層が5μm、基材層が300μmであった。この多層ボトルの底部末端を切断し、内容量が350mlとなる多層チューブ容器とした。この多層チューブ容器の口部をシール材で密封し、底部の切断箇所より内容物を充填した後、底部の切断箇所の内面に温度400℃のホットエアを吹き付けて内面をヒートシール可能な温度に加熱してヒートシールを行い、多層チューブ包装体を得た。その評価結果を表1に示す。

【0027】試験方法

(1). L-menthol吸着量

市販の白練り歯磨60gを充填した容器を37℃で4週間保存した後、各容器の内容物に接している部分を2cm²を切り出し、約1mlのエタノールで50℃、24時間L-mentholの抽出を行った。抽出液をエタノールで10mlにメスアップしたものをガスクロマトグラフィー用試料とした。容器の内表面積から容器1本当たりの吸着量を算出した。吸着量が10mg／本を超えるとフレーバーが悪くなる。

(2). 水分透過量

容器の入目線まで水を充填してシール材で口部を密封し、40℃、30%RHの条件下で6時間保存して調温調湿した後、容器の重量を測定する。この容器をさらに40℃、30%RHの条件下で6ヶ月間保存した後、容器の重量測定して、水分の減少量を測定する。水分透過量が3%を超えると、内容物の保水性が悪くなる。

(3). 保香性

市販の白練り歯磨100gを充填密封した包装体をガラス容器内に密封し、37℃で4週間保存した後、ガラス容器中のガスを採取してガスクロマトグラフィー用試料（1mg）とした。この試料中のL-menthol濃度から容器1本当たりのL-menthol透過量を換算し、保香性を判定した。L-menthol透過量が30μg／本を超えると保香性が悪くなり、30μg／本以下、特に5μg／本以下にするのが好ましい。

(4). ヒートシール性

実施例及び比較例に記載されたシー条件で密封された包

表体のシール状態みて、良(○)、不良(×)を判定
する。

【0028】

【表1】

	エチレン含有量(モル%)	融点(℃)	加熱温度(℃)	Luenthol吸着量(mg/本)	水分透過量(%)	保香性(μg/本)	ヒートシール性
実施例1	4.4	165	400	7	3	30	○
実施例2	3.8	175	430	6	3	30	○
実施例3	4.7	160	400	9	3	30	○
実施例4	4.4	165	400	7	1	1以下	○
実施例5	3.8	175	430	6	1	1以下	○
実施例6	4.7	160	400	8	1	1以下	○
比較例1	3.2	183	220	18	3	30	○
比較例2	3.2	183	220	5	5	20	×
比較例3	6.0	150	220	11	3	40	×
実施例7	4.4	165	400	7	1	1以下	○
実施例8	4.4	165	400	7	1	1以下	○

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、エチレン含有量が3.5～5.5モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体からなる最内層と、変性オレフィン系樹脂からなる接着性樹脂層と、オレフィン系樹脂からなる基材層とからなり、必要により環状オレフィン重合体または共重合体からなる防湿性樹脂層を形成することによって、内容物の吸着が少なく、優れた保香性及び防湿性を有し、かつ、易スクイズ性及び底部の易ヒートシール性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多層チューブ容器の縦断面図である。

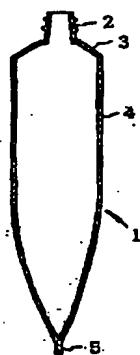
【図2】3層チューブ容器の胴部における一部断面図である。

【図3】5層チューブ容器の胴部における一部断面図である。

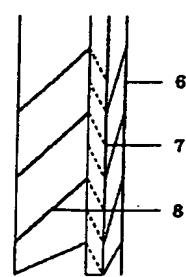
【符号の説明】

1	容器
2	口頸部
3	肩部
4	胴部
5	底部
6、6'	最内層
7、7'、7"	接着性樹脂層
8、8'	基材層
9	防湿性樹脂層

【図 1】



【図 2】



【図 3】

